



⑬ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der  
europäischen Patentschrift**

⑨⑦ **EP 0 719 743 B 1**

⑩ **DE 695 08 369 T 2**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 03 C 17/30**  
C 03 C 17/00  
C 09 K 3/18

- ⑦① Deutsches Aktenzeichen: 695 08 369.4
- ⑨⑥ Europäisches Aktenzeichen: 95 119 467.9
- ⑨⑥ Europäischer Anmeldetag: 11. 12. 95
- ⑨⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: 3. 7. 96
- ⑨⑦ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 17. 3. 99
- ④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 7. 10. 99

- ③⑩ Unionspriorität:  
363803 27. 12. 94 US
- ⑦③ Patentinhaber:  
PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa., US
- ⑦④ Vertreter:  
Patentanwälte Sternagel & Fleischer, 51429  
Bergisch Gladbach
- ⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE

- ⑦② Erfinder:  
Goodwin, George B., Cranberry Township, Pa.  
16066, US

- ⑤④ Wasserabweisende Oberflächenbehandlung mit integriertem Grundiermittel

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artik 111 § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**DE 695 08 369 T 2**

**DE 695 08 369 T 2**

25.05.99

Europäische Patentanmeldung Nr. 95 119 467.9

PPG INDUSTRIES, INC.

#### Querverweis auf verwandte Anmeldungen

Diese Anmeldung ist eine Teilfortführungsanmeldung der US-Anmeldung Nr. 08/220,353, eingereicht am 30. März 1994, die eine Teilfortführungsanmeldung der US-Anmeldung Nr. 07/589,235, eingereicht am 28. September 1990, ist, nun US-A-5,308,705, die eine Teilfortführungsanmeldung der Anmeldung Nr. 07/503,587, eingereicht am 3. April 1990, ist, die nun US-A-4,983,459 ist.

#### Allgemeiner Stand der Technik

Die vorliegende Erfindung betrifft im allgemeinen das Gebiet der Oberflächenbehandlung und besonders das Gebiet der Herstellung einer wasserabweisenden Oberfläche auf verschiedenen Substraten und insbesondere die Verbesserung der Haltbarkeit von derartigen wasserabweisenden Oberflächen.

#### Stand der Technik

Die Europäische Patentanmeldung Nr. 92107814.3 (EP-A-0 513 690), Yoneda et alii, beschreibt ein oberflächenbehandeltes Substrat mit mindestens zwei behandelten Oberflächenschichten, wobei die erste äußere Schicht durch Behandlung mit einer Verbindung erhalten wird, die eine Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von mindestens 70° gegenüber Wasser bildet, und die zweite darunterliegende Schicht durch Behandlung mit mindestens einer reaktiven Silanverbindung erhalten wird, die aus Isocyanatsilanverbindungen und hydrolysierbaren Silanverbindungen ausgewählt wird. US-A-4,983,459 und 4,997,684, Franz et alii, offenbaren einen Gegenstand beziehungsweise ein Verfahren zur Bereitstellung einer haltbaren, nichtbenetzenden Oberfläche auf Glas durch Behandlung mit einem Perfluoralkylalkylsilan und mit einem fluorierten Olefintelomer.

In US-A-5,308,705, Franz et alii, wird die Bereitstellung von nichtbenetzenden Oberflächeneigenschaften auf Substraten, die verschieden von Glas sind, durch Behandlung mit einem Perfluoralkylalkylsilan und mit einem fluorierten Olefintelomer beschrieben.

In US-A-5,328,768, Goodwin, wird ein Glassubstrat beschrieben, dessen Oberfläche zunächst mit einer Siliciumdioxidprimerschicht und dann mit einem Perfluoralkylalkylsilan behandelt wird.

EP-A-548 775 betrifft einen Metalloxidfilm, der auf ein m Glassubstrat durch ein Solgelverfahren gebildet wird. Um den Oxidfilm wasserabweisend zu machen, wird ein Fluoralkylsilan mit einer Alkoxysilanlösung gemischt, mit einem Lösungsmittel verdünnt und dann Wasser in einer Menge von 100 Molprozent bis 1000 Molprozent der Gesamtmengen des Fluoralkylsilans und des Alkoxysilans zugegeben, um so das Fluoralkylsilan und das Alkoxysilan teilweise zu hydrolysieren, wodurch ein Sol gebildet wird.

In EP-A-513 727 wird ein wasserabweisendes Glas offenbart, wobei ein wasserabweisender Film auf das Substrat aufgetragen wird, indem eine Lösung, die ein erstes Siliciumalkoxid, ein zweites Siliciumalkoxid, wobei ein Teil der Alkoxygruppen mit einem Fluoralkylrest substituiert ist, Alkohol, Wasser und einen Katalysator, wie eine Säure oder eine Base, umfaßt, aufgetragen wird, um die Hydrolyse und die Polykondensation dieser Verbindungen zu fördern.

DE-A-42 18 657 bezieht sich auf die Herstellung eines wasserabweisenden Metalloxidfilms auf einem Glassubstrat durch Mischen einer ersten Lösung eines Metalloxidvorläufers, der aus den Gruppen ausgewählt wird, die aus Metallalkoxiden und Metallacetylacetonaten besteht, mit einem organischen Lösungsmittel und Wasser in einer Menge von 50 bis 400 Molprozent des Metalloxidvorläufers, wobei ein erstes Sol durch Hydrolyse und Polykondensation des mindestens einem Metalloxidvorläufers gebildet wird. Danach wird in einer spezifischen Menge eine Fluoralkylsilanverbindung zugegeben. Das sich ergebende Sol wird dann auf das Glassubstrat aufgetragen.

#### Zusammenfassung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung stellt eine Substratoberfläche mit hohem Wasserabweisungsvermögen und hoher Gleitfähigkeit bereit. Die Beständigkeit der wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften einer Substratoberfläche wird durch Auftragen einer Zusammensetzung, die ein Gemisch einer Perfluoralkylalkylsilanverbindung und einer hydrolysierbaren Silanverbindung umfaßt, auf die Substratoberfläche verbessert, wobei kein Wasser zu dem Gemisch gegeben wird. Die hydrolysierbare Silanverbindung ist eine Verbindung, die zur hydrolytischen Kondensation fähig ist, wobei ein Kieselgel gebildet wird, und wirkt als eine integrierte Primerverbindung. Die Oberflächenbehandlung der vorliegenden Erfindung stellt verbesserte Beständigkeit der wasser- und schmutzabweisenden Oberfläche bereit, ohne daß eine getrennte Primerschicht erforderlich ist. Hohes Wasserabweisungsvermögen und Gleitfähigkeit werden durch das Perfluoralkylalkylsilan bereitgestellt. Das hydrolysierbare Silan stellt ebenso das

r aktive Trocknen des Lösungsmittels bereit. Die Oberflächenbehandlung mit dem Perfluoralkylalkylsilan und dem hydrolysierbaren Silan der vorliegenden Erfindung stellt ebenso verbesserte Abriebbeständigkeit der Substratoberfläche bereit. Die erhöhte Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit, UV-Bestrahlung und mechanischem Abrieb wird durch die Silanverbindung bereitgestellt, die der hydrolytischen Kondensation zu Kieselgel unterliegen kann.

#### Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform

Die Beständigkeit der regen- und schmutzabweisenden Eigenschaften, die durch Auftragen eines Perfluoralkylalkylsilans auf eine Substratoberfläche bereitgestellt wird, wird vor dem Auftragen durch Mischen eines Silans oder eines Gemisches von Silanen, die der Hydrolyse zu Kieselgel unterliegen können, mit einem Perfluoralkylalkylsilan verbessert. Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Gemisch eines Perfluoralkylalkylsilans und eines Silans oder ein Gemisch von Silanen, die der Hydrolyse zu Kieselgel unterliegen können, auf die Oberfläche von Glas aufgetragen, um eine Beschichtung zu bilden, die haltbarer ist, als ein Überzug, der ohne das Silan oder das Gemisch der Silane, die der Hydrolyse zu Kieselgel unterliegen können, gebildet worden ist.

Perfluoralkylalkylsilan und hydrolysierbare Silane werden auf die Oberfläche eines Substrats aufgetragen, um den Gegenstand der vorliegenden Erfindung vorzugsweise als eine kolloidale Suspension oder Lösung, vorzugsweise in einem aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise einem Alkan oder einem Gemisch von Alkanen, oder einem fluorierten Lösungsmittel herzustellen. Die bevorzugte Lösung der vorliegenden Erfindung wird auf eine Substratoberfläche durch beliebige übliche Techniken, wie Tauchen, Fluten, Bürsten oder Sprühen, aufgetragen. Das Lösungsmittel wird verdampft und die Zusammensetzung bildet eine haltbare, nichtbenetzende, gleitfähige Oberfläche mit verbesserter Abriebbeständigkeit. Die vorliegende Erfindung stellt die Haltbarkeitsvorteile eines Primers ohne den zusätzlichen Schritt des Auftragens einer getrennten Primerschicht bereit. Die Verwendung des vollständig hydrolysierbaren Silans verbessert, wie mittels einer Cleveland Kondensationskammer, QUV (mit FS40- oder B313-Lampen), und Naß-Abriebprüfungen (wet sled abrasion tests) gemessen, die Beständigkeit der mit Silan(en) behandelten Oberfläche gegenüber Feuchtigkeit, UV-Licht und Abrieb, was eine längere brauchbare Produktlebensdauer anzeigt.

Bevorzugte Silane, die der Hydrolyse zu Kieselgel unterliegen können, weisen die allgemeine Formel  $\text{SiX}_4$  auf, wobei X ein Rest, wie ein Halogenatom, ein Alkoxyrest oder ein Acylrest, vorzugsweise ein Chloratom, ein Bromatom, ein Iodatom, eine Methoxy-

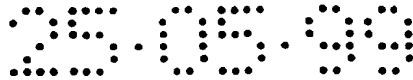
gruppe, eine Ethoxygruppe und eine Acetoxygruppe, ist. Bevorzugte hydrolysierbare Silane umfassen Tetrachlorsilan und Tetraacetoxysilan.

Die Silane,  $\text{SiX}_4$ , dienen zwei Funktionen. Eine Funktion ist, daß sie Teil des Überzugs werden und Beständigkeit gegenüber Bewitterung und Abrieb verleihen. Eine weitere Funktion ist die Trocknung des Lösungsmittels. Typische Kohlenwasserstofflösungsmittel können 50 bis 200 ppm Wasser enthalten. Andere Lösungsmittel können einen viel höheren Wassergehalt aufweisen. Beispielsweise würde ein Lösungsmittel, das 200 ppm Wasser enthält, genug Wasser aufweisen, um ein Perfluoralkylalkylsilan bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% zu deaktivieren. Das vollständig hydrolysierbare Silan kann den Wassergehalt des Lösungsmittels vor der Zugabe der Perfluoralkylalkylsilans beseitigen oder verringern. Anderenfalls würde die Wasserdeaktivierung des Perfluoralkylalkylsilans zu ungenügender Überzugsabscheidung oder sehr schlechter Haltbarkeit führen.

Bevorzugte Perfluoralkylalkylsilane weisen die allgemeine Formel  $\text{R}_m\text{R}'_n\text{SiX}_{4-m-n}$  auf, wobei R ein Perfluoralkylalkylrest ist, m typischerweise eins ist, n typischerweise null oder eins ist und  $m + n$  kleiner als 4 ist, R' ein Vinylrest oder ein Alkylrest, vorzugsweise eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Vinylgruppe oder eine Propylgruppe, ist und X vorzugsweise ein Rest, wie ein Halogenatom, ein Acyloxyrest und/oder ein Alkoxyrest ist. Bevorzugte Perfluoralkylreste in den Perfluoralkylalkyleinheiten reichen von  $\text{CF}_3$  bis  $\text{C}_{30}\text{F}_{61}$ , vorzugsweise  $\text{C}_6\text{F}_{13}$  bis  $\text{C}_{18}\text{F}_{37}$ , und am stärksten bevorzugt  $\text{C}_8\text{F}_{17}$  bis  $\text{C}_{12}\text{F}_{25}$ , wobei der Alkylrest vorzugsweise eine Ethylgruppe ist. R' ist vorzugsweise eine Methyl- oder Ethylgruppe. Bevorzugte Reste für X umfassen hydrolysierbare Chlor-, Brom-, Iod-, Methoxy-, Ethoxy- und Acetoxygruppen. Bevorzugte Perfluoralkylalkylsilane gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen Perfluoralkylethyltrichlorsilan, Perfluoralkylethyltrimethoxysilan, Perfluoralkylethyltriacetoxysilan, Perfluoralkylethylidichlor(methyl)silan und Perfluoralkylethyl-diethoxy(methyl)silan.

Diese bevorzugten Perfluoralkylethylsilane scheinen auf molekularer Basis mit den Bindungsstellen auf der Substratoberfläche zu reagieren. Starke Oberflächenbindung der Perfluoralkylethylsilane erzeugt eine haltbare Substratoberfläche, die einen hohen Kontaktwinkel mit einem Wassertropfen aufweist, was ein hohes Wasserabweisungsvermögen anzeigt.

Geeignete Lösungsmittel umfassen Isopropanol, Ethanol, Hexan, Heptan, Mineralöle, Aceton, Toluol und Naphtha. Bevorzugte Lösungsmittel sind Alkane oder halogenierte Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Trichlortrifluorethan und Methylenchlorid, und



perfluorierte organische Verbindungen, wie Perfluorkohlenstoffe. Konzentrationen von etwa 0,005 bis 50, vorzugsweise von etwa 0,05 bis 5 % des Silans sind bevorzugt. Das Lösungsmittel wird vorzugsweise einfach durch Trocknen in Luft bei Umgebungstemperatur verdampft oder kann durch Wischen entfernt werden. Die Silane können ebenso vernetzt werden, um einen haltbareren Überzug zu bilden. Vorzugsweise wird das Härten erreicht, indem die silanbehandelte Oberfläche erhitzt wird. Typischerweise sind Härtungstemperaturen von mindesten 150 °F (etwa 66 °C) insbesondere oberhalb von 200 °F (etwa 93 °C) bevorzugt. Ein Härtungszyklus von etwa 200 °F (etwa 93 °C) für 30 Minuten ist geeignet. Höhere Temperaturen und kürzere Erhitzungszeiträume können wirksamer sein. Ein Härtungszyklus von 2 bis 5 Minuten bei 400 bis 500 °F (etwa 204 bis 260 °C), insbesondere etwa 3 Minuten bei etwa 470 °F (etwa 243 °C) kann bevorzugt sein. Die Substratoberflächen können alternativ in Kontakt mit Perfluoralkylalkylsilan in Dampfform gebracht werden.

Die Kontaktwinkel, die in der vorliegenden Erfindung angeführt werden, sind mittels einem Meßverfahren an einem festsitzenden Tropfen (sessile drop method) unter Verwendung eines modifizierten Blasenanzeigergeräts (captive bubble indicator) gemessen worden, das von Lord Manufacturing, Inc., hergestellt wird und mit einer Gaertner Scientific Goniometer-Optik ausgerüstet ist. Die zu messende Oberfläche wird mit der zu messenden Oberfläche nach oben in einer horizontalen Stellung vor einer Lichtquelle angeordnet. Ein Wassertropfen wird vor der Lichtquelle auf die Oberfläche gegeben, so daß das Profil des festsitzenden Tropfens betrachtet werden kann und der Kontaktwinkel mittels dem Goniometer-Teleskop, das mit einem Transporteur mit Kreiseinteilung (circular protractor graduation) ausgestattet ist, gemessen.

Die Bewitterungskammern umfassen die Cleveland Kondensationskammer (CCC) und QUV-Prüfgeräte (Produkte der Q-Panel Company, Cleveland, OH). Die CCC-Kammer wurde bei einer Dampftemperatur von 140 °F (60 °C) unter abgeschlossenen Umgebungsbedingungen, die konstante Wasserkondensation auf der Prüfoberfläche ergaben, betrieben. Das QUV-Prüfgerät wurde mit Zyklen von 8 Stunden UV-Licht (entweder B313- oder FS40-Lampen) bei einer Schwarzkörpertemperatur von 65 bis 70 °C und 4 Stunden Kondensationsfeuchtigkeit bei 50 °C betrieben.

Die vorliegende Erfindung wird verständlicher aus der Beschreibung der spezifischen Beispiele, die folgen.

BEISPIEL I

Eine Lösung wurde durch Mischen von einem Gramm Tetrachlorsilan und einem Gramm Perfluoralkylalkylsilan in 40 Gramm Trichlortrifluorethan (Freon® TF Lösungsmittel, ein Produkt von DuPont) hergestellt. Das Perfluoralkylalkylsilan umfaßte Perfluoralkylethyltrichlorsilane, wobei die Perfluoralkyleinheiten hauptsächlich  $C_6F_{13}$  bis  $C_{18}F_{37}$  umfaßten. Zum Vergleich wurde eine Kontrollösung ohne die Tetrachlorsilane gemischt. Die Lösungen wurden auf die Oberfläche eines 3,9 mm dicken Solex®-Floatglases (ein Produkt von PPG Industries, Inc.) mit einer Baumwollunterlage aufgetragen. Die Proben wurden bei 200 °F (93 °C) eine Stunde getrocknet. Das überschüssige Silan wurde von den Glasoberflächen mittels Waschen mit Lösungsmittel entfernt. Die Proben wurden in den CCC- und QUV-FS40-Bewitterungskammern bewittert. Die Überzugsbrauchbarkeit wurde durch den Kontaktwinkel eines festsitzenden Wassertropfens gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tabelle 1

CCC-Kammer			OUV-FS40-Kammer		
<u>Stunden</u>	<u>Primer</u>	<u>kein Primer</u>	<u>Stunden</u>	<u>Primer</u>	<u>kein Primer</u>
0	105°	105°	0	107°	106°
496	102°	87°	319	106°	102°
927	67°	60°	1332	91°	89°
1669	49°	40°	2115	83°	79°
			2498	78°	70°
			2943	72°	57°

BEISPIEL II

Vier Lösungen wurden hergestellt, jede von denen 0,5 Gew.-% Perfluorhexylethyltrichlorsilan in Isopar L Lösungsmittel (ein Produkt von Exxon), einem Gemisch von Alkanen, enthielt. Die Lösungen wiesen Tetrachlorsilankonzentrationen von 0,0, 0,2, 0,45 und 0,79 Gew.-% auf. Die Reihenfolge der Zugabe war Isopar L, Tetrachlorsilan und Perfluoralkylethyltrichlorsilan, um das reaktive Trocknen des Lösungsmittels durch das hydrolysierbare Tetrachlorsilan zu nutzen. Diese vier Lösungen wurden auf die Zinnoberfläche der Proben von 0,182 Inch (4,6 mm) dickem, klaren Floatglas aufgetragen. Die Proben wurden in der CCC-Kammer geprüft. Die Überzugsbrauchbarkeit wurde durch den Kontaktwinkel eines festsitzenden

25.05.99

7

Wassertropfens gemessen. Es kann aus der folgenden Tabelle ersehen werden, daß die Erhöhung der Konzentration des hydrolysierbaren Silans innerhalb dieses Bereichs die Haltbarkeit der mit Perfluoralkylalkylsilan behandelten Oberfläche verbessert.

Tabelle II

<u>Stunden</u>	<u>CCC-Kontaktwinkel [°]</u>			
	<u>Primer-Konzentration (Gew.-%)</u>			
	<u>0</u>	<u>0,2</u>	<u>0,45</u>	<u>0,79</u>
0	115	115	114	114
122	81	89	105	105
284	54	65	77	81
475	36	44	58	69
642	--	--	--	47

BEISPIEL III

Vier Lösungen wurden hergestellt, jede von denen 2,5 Gew.-% Perfluoralkylethyltrichlorsilan, das in Beispiel I beschrieben ist, und 2,5 Gew.-% Perfluoralkylethylen in Fluorinert® FC-77 Lösungsmittel (ein Produkt von 3M) enthält. Die Lösungen wiesen Tetrachlorsilankonzentrationen von 0,0, 1,0, 2,0 und 5,0 Gew.-% auf. Diese vier Lösungen wurden auf die Zinnoberfläche von 0,187 Inch (4,7 mm) dicken Proben aus klarem Floatglas aufgetragen. Die Proben wurden bei 300 °F (149 °C) 15 Minuten gehärtet. Die Proben wurden in den CCC- und QUVB-313-Kammern geprüft. Die Überzugsbrauchbarkeit wurde durch den Kontaktwinkel eines festsitzenden Wassertropfens gemessen. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Tabelle III A

<u>Stunden</u>	<u>CCC-Kontaktwinkel [°]</u>			
	<u>Primer-Konzentration (Gew.-%)</u>			
	<u>0</u>	<u>1,0</u>	<u>2,0</u>	<u>5,0</u>
0	113	113	115	114
162	95	109	114	112
348	73	81	98	93
684	31	41	43	34



Tabelle III B

Stunden	QUVB-313-Kontaktwinkel [°]			
	Primer-Konzentration (Gew.-%)			
	0	1,0	2,0	5,0
0	113	113	117	116
566	107	111	111	109
1375	82	95	95	87
2095	72	80	84	71

BEISPIEL IV

Die Lösungen, die 0,5 Gew.-% Perfluoralkylethyltrichlorsilan mit und ohne 0,5 Gew.-% Tetrachlorsilan in Isopar® L Lösungsmittel umfaßten, wurden hergestellt. Drei Perfluoralkylethyltrichlorsilane wurden verwendet: 1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctyltrichlorsilan "Octyl"), 1H,1H,2H,2H-Heptadecafluorodecyltrichlorsilan ("Decyl") oder das Gemisch von Perfluoralkylethyltrichlorsilanen, das in Beispiel I beschrieben ist. Gehärtete Solex®-Glasproben und klare Floatglasproben, die einer Wärmebehandlung unterzogen worden waren, die einen Wölbungszyklus (ohne beachtliche Wölbung) simuliert, wurden in dieser Untersuchung verwendet. Das Solex-Glas war 0,157 Inch (4 mm) dick, das klare Floatglas war 0,090 Inch (2,3 mm) dick und die Zinnoberflächen wurden behandelt. Die Proben wurden in der QUVB-313-Kammer und auf einem Naß-Abriebgerät (Sheen Instruments LTD, Modell 903) geprüft. Das Naß-Abriebgerät wurde in üblicher Weise mit einem Aluminiumblock modifiziert, der zwei Scheibenwischblätter für Automobilfenster hielt. Die Naß-Abriebprüfung, die derart konfiguriert war, wies einen Wischarm mit ungewöhnlich hohem Druckgewicht auf und wurde teilweise naß und teilweise trocken ausgeführt. Diese Wischblätterschläge sind viel stärker als die Schläge, die normalerweise in Fahrzeugen auftreten. Die Überzugsbrauchbarkeit wurde durch den Kontaktwinkel eines festsitzenden Wassertropfens gemessen. Das Pluszeichen "+" bezieht sich in den folgenden Tabellen auf die Gegenwart von Tetrachlorsilan in den Überzugsformulierungen.

Tabelle IVA

## QUVB-313-Kontaktwinkel [°]

Stunden	Octyl	Octyl+	Decyl	Decyl+	Gemisch	Gemisch+
0	116	112	111	115	111	118
163	102	105	87	112	102	116
352	95	95	84	107	100	111
496	82	88	74	102	89	106
659	79	80	66	93	82	99
827	70	85	60	89	82	103

Tabelle IVB

## Naß-Abrieb-Kontaktwinkel [°]

Zyklen	Octyl	Octyl+	Decyl	Decyl+	Gemisch	Gemisch+
0	113	117	111	116	115	117
200*	86	104	79	108	86	108
600*	52	99	78	106	79	105
5000	35	84	47	91	82	92

\* Diese Daten (bei 200 und 600 Zyklen) wurden mit einer Aufschlammung von 0,5 Gew.-% Hi-Sil® 233, einem synthetischen Siliciumdioxid, das in Wasser ausgefällt wurde, erhalten. Die Daten für 5000 Zyklen wurden unter Verwendung von entionisiertem Wasser alleine erhalten.

## BEISPIEL V

Eine Kontrolllösung wurde durch Mischen von 95 Gramm FC-77 Lösungsmittel, 2,5 Gramm Perfluoralkylethyltrichlorsilanen (Perfluoralkyleinheit =  $C_6F_{13}$  bis  $C_{18}F_{37}$ ) und 2,5 Gramm Perfluoralkylethylen hergestellt. Eine Primer-enthaltende Lösung wurde durch Mischen von 188 Gramm FC-77 Lösungsmittel, 5 Gramm Perfluoralkylethyltrichlorsilanen, 5,0 Gramm Perfluoralkylethylen (Perfluoralkyleinheit =  $C_6F_{13}$  bis  $C_{18}F_{37}$ ) und 2 Gramm Tetrachlorsilan hergestellt. Eine Primerlösung allein wurde aus 198,4 Gramm FC-77 Lösungsmittel und 1,6 Gramm Tetrachlorsilan hergestellt. Diese Lösungen wurden auf die Zinnoberfläche von 4,9 mm dickem, klaren Floatglas mit einer Baumwollunterlage aufgetragen. Ausgewählte Proben wurden vor dem Auftragen der Kontrolllösung oder der Lösung, die das Perfluoralkylalkylsilan und Tetrachlorsilan enthielt, mit der Primerlösung beschichtet. Die Proben wurden bei 300 °F (149 °C) 15

Minuten gehärtet. Der Überschuß an Silan wurde von den Glasoberflächen durch Lösungsmittelwaschen entfernt. Die Proben wurden in der CCC-Kammer bewittert. Die Überzugsbrauchbarkeit wurde durch den Kontaktwinkel eines festsitzenden Wassertropfens gemessen.

Tabelle V

<u>Stunden</u>	<u>CCC-Kontaktwinkel [°]</u>			
	<u>keine Primerschicht</u>		<u>Primerschicht</u>	
	<u>kein</u>	<u>integrierter</u>	<u>kein</u>	<u>integrierter</u>
	<u>integrierter</u>	<u>Primer</u>	<u>integrierter</u>	<u>Primer</u>
0	114	114	113	114
232	116	116	117	115
398	100	110	109	110
590	49	78	75	86
918	29	39	31	41

Die Lösung, die ein zu Siliciumdioxid hydrolysierbares Silan enthielt, führte zu haltbareren Überzügen, unabhängig davon, ob das Glas getrennt mit einer Lösung eines hydrolysierbaren Silans mit einer Siliciumdioxidschicht grundiert wurde oder nicht.

Die vorstehend beschriebenen Beispiele sind angeführt, um die vorliegende Erfindung zu erläutern. Verschiedene Perfluoralkylalkylsilane, hydrolysierbare Silane, Lösungsmittel und Konzentrationen können mittels beliebigen üblichen Techniken aufgetragen werden und optimal bei geeigneten Temperaturen innerhalb angemessener Zeiträume ausgehärtet werden, um haltbare, nicht benetzende Oberflächen auf einer Vielzahl von Glas- und Plastiksubstraten als auch anderen anorganischen Oberflächen, wie Metallen, Keramik, Emaille und Metall- oder Metalloxidfolien bereitzustellen. Die behandelten Substrate der vorliegenden Erfindung sind besonders geeignet für Automobil- und Flugzeugteile als auch für Hausbestandteile.

## A N S P R Ü C H E

1. Gegenstand enthaltend ein Substrat, dessen Oberfläche wenigstens teilweise mit einer Zusammensetzung behandelt ist, die eine Mischung aus Perfluoralkylalkylsilan und vollständig hydrolysierbarem Silan enthält, wobei das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Glas, Kunststoffen, Metallen, mit einem organischen Polymer beschichteten Substraten und anorganisch beschichteten Substraten, wobei dieser Mischung kein Wasser zugesetzt ist.
2. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei dieses Perfluoralkylalkylsilan ausgewählt ist aus Verbindungen mit der allgemeinen Formel  $R_m R'_n SiX_{4-m-n}$ , worin R ein Perfluoralkylalkylrest ist, R' ein Vinyl- oder ein Alkylrest ist,  $m+n$  kleiner als 4 ist und X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogen-, Alkoxy- und Acylresten.
3. Gegenstand nach Anspruch 2, wobei die Perfluoralkyleinheit dieses Perfluoralkylalkylrestes ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $CF_3$  bis  $C_{30}F_{61}$ .
4. Gegenstand nach Anspruch 3, wobei diese Perfluoralkyleinheit ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $C_6F_{13}$  bis  $C_{18}F_{37}$ .
5. Gegenstand nach Anspruch 4, wobei diese Perfluoralkyleinheit ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $C_8F_{17}$  bis  $C_{12}F_{25}$ .
6. Gegenstand nach Anspruch 2, wobei R' ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Vinyl und Propyl.
7. Gegenstand nach Anspruch 3, wobei X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Chlor, Brom, Iod, Methoxy, Ethoxy und Acetoxy.

8. Gegenstand nach Anspruch 2, wobei dieses Perfluoralkylalkylsilan ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Perfluoralkylethyltrichlorsilan, Perfluoralkylethyltrimethoxysilan, Perfluoralkylethyltriacetoxysilan, Perfluoralkylethyl-dichlor(methyl)silan und Perfluoralkylethyl-diethoxy(methyl)silan.
9. Gegenstand nach Anspruch 8, wobei diese Zusammensetzung weiterhin ein fluoriertes Olefin enthält.
10. Gegenstand nach Anspruch 1, wobei dieses vollständig hydrolysierbare Silan ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Silanen der allgemeinen Formel  $\text{SiX}_4$ , worin X ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogen-, Alkoxy- und Acylresten.
11. Verfahren zur Herstellung einer nicht benetzbaren Oberfläche auf einem Substrat, umfassend Inkontaktbringen einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung, die eine Mischung aus Perfluoralkylalkylsilan und vollständig hydrolysierbarem Silan enthält, wobei dieses Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Glas, Kunststoffen, Metallen, mit einem organischen Polymer beschichteten Substraten und anorganisch beschichteten Substraten, wobei dieser Mischung kein Wasser zugesetzt ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei dieses Perfluoralkylalkylsilan ausgewählt ist aus Verbindungen mit der allgemeinen Formel  $\text{R}_m\text{R}'_n\text{SiX}_{4-m-n}$ , worin R ein Perfluoralkylalkylrest ist, R' ein Vinyl- oder ein Alkylrest ist,  $m+n$  kleiner als 4 ist und X ein Rest ist, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogen-, Alkoxy- und Acylresten.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Perfluoralkyleinheit dieses Perfluoralkylalkylrestes ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $\text{CF}_3$  bis  $\text{C}_{30}\text{F}_{61}$ .
- 5 14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei diese Perfluoralkyleinheit ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $\text{C}_6\text{F}_{13}$  bis  $\text{C}_{18}\text{F}_{37}$ .
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei diese Perfluoralkyleinheit ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $\text{C}_8\text{F}_{17}$  bis  $\text{C}_{12}\text{F}_{25}$ .
- 10 16. Verfahren nach Anspruch 12, wobei  $\text{R}'$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Vinyl und Propyl.
17. Verfahren nach Anspruch 12, wobei  $\text{X}$  ausgewählt ist aus der Gruppe  
15 bestehend aus Chlor, Brom, Iod, Methoxy, Ethoxy und Acetoxy.
18. Verfahren nach Anspruch 11, wobei diese Zusammensetzung weiterhin ein fluoriertes Olefin enthält.
- 20 19. Verfahren nach Anspruch 11, wobei das hydrolysierbare Silan ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Silanen der allgemeinen Formel  $\text{SiX}_4$ , worin  $\text{X}$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogen-, Alkoxy- und Acylresten.
- 25 20. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Substratoberfläche zuerst mit einer Schicht aus Siliciumdioxid grundiert wird.